

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92318

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 12/14	MJY			
C08L 25/18	LEK			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願平6-227888	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月22日	(72) 発明者	木原 勇人 千葉縣市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	石井 隆博 千葉縣市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	新 健二 千葉縣市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

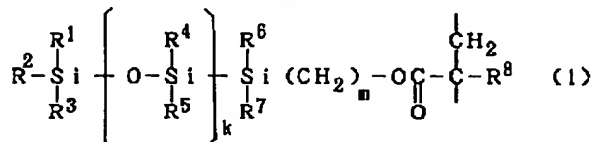
【構成】 オルガノポリシロキサン分岐鎖を有し、該オルガノポリシロキサン分岐鎖の含有量が30～3000重量ppmであるポリスチレン系重合体を含有するポリスチレン系樹脂組成物及びオルガノポリシロキサンマクロモノマーの存在下、スチレン系単量体を重合する該ポリスチレン系樹脂組成物の製造方法。

【効果】 少量のオルガノポリシロキサンマクロモノマーを添加することで、耐衝撃性及び剛性に優れ、かつ引張強度にも優れるポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を提供することができる。

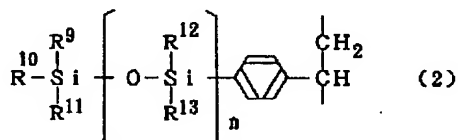
【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサン分岐鎖を有し、該オルガノポリシロキサン分岐鎖の含有量が30～3000重量ppmであるポリスチレン系重合体を含有するポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 オルガノポリシロキサン分岐鎖の構造が、下記化学式(1)又は(2)で表される請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物。



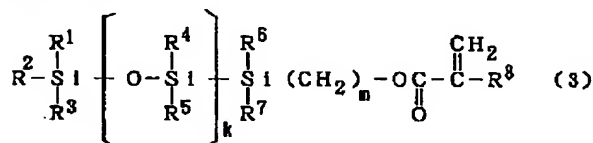
($\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、独立に、メチル基、エチル基、フェニル基を表し、 R^8 は水素原子又はメチル基を表し、 k は40～700の整数を表し、 m は1～10の整数を表す。)



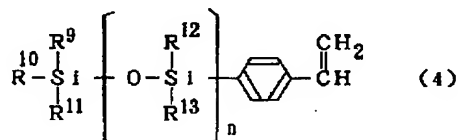
($\text{R}^9 \sim \text{R}^{13}$ は、独立に、メチル基、エチル基又はフェニル基を表し、 n は40～700の整数を表す。)

【請求項3】 オルガノポリシロキサンマクロモノマーの存在下、スチレン系単量体を重合する請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 オルガノポリシロキサンマクロモノマーが、下記化学式(3)又は(4)の構造を有し、数平均分子量は3000～50000のものである請求項3記載の製造方法。



($\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、独立に、メチル基、エチル基、フェニル基を表し、 R^8 は水素原子又はメチル基を表し、 k は40～700の整数を表し、 m は1～10の整数を表す。)



($\text{R}^9 \sim \text{R}^{13}$ は、独立に、メチル基、エチル基又はフェニル基を表し、 n は40～700の整数を表す。)

【請求項5】 スチレン系単量体に対し、30～3000重量ppmのオルガノポリシロキサンマクロモノマーを用いて重合する請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、耐衝撃性に優れたポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリスチレン系樹脂は剛性があり、寸法安定性に優れ、かつ廉価であることから、成形用途に広く使用されている。該樹脂はそれ単独では耐衝撃性に劣るため、より衝撃強度を必要とする用途においては、エラストマーを配合し、ゴム変性スチレン系樹脂として用いることが一般的である。しかし、エラストマーを配合することにより、スチレン系樹脂が本来持つ高い剛性が失われる欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、ポリスチレン系樹脂の高い剛性を維持しつつ、耐衝撃性に優れたポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を提供する点に存する。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明のうち、第一の発明は、オルガノポリシロキサン分岐鎖を有し、該ポリシロキサン分岐鎖の含有量が30～3000重量ppmであるポリスチレン系重合体を含有するポリスチレン系樹脂組成物に係るものである。

【0005】 本発明のうち、第二の発明は、オルガノポリシロキサンマクロモノマーの存在下、スチレン系単量体を重合する上記のポリスチレン系樹脂組成物の製造方法に係るものである。

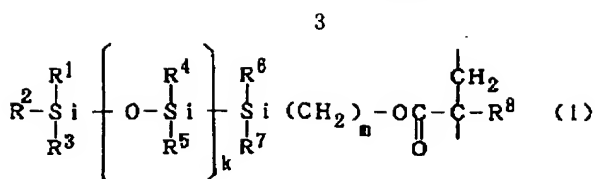
【0006】 以下、詳細に説明する。

【0007】 本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、オルガノポリシロキサン分岐鎖を有し、該ポリシロキサン分岐鎖の含有量が30～3000重量ppmであるポリスチレン系重合体を含有するポリスチレン系樹脂組成物である。

【0008】 ポリスチレン系重合体を構成する単量体であるスチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレンなどの α -置換アルキルスチレン； p -メチルスチレンなどの核置換アルキルスチレン；などが挙げられる。また、該スチレン系モノマーと共に、スチレン系モノマーと共重合が可能な化合物、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸メチルなどのビニルモノマー、更には無水マレイン酸、マレイミド、核置換マレイミドなどを併用してもよい。

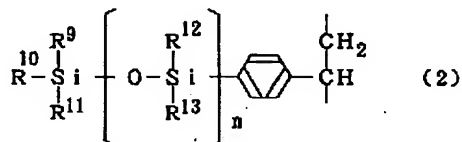
【0009】 オルガノポリシロキサン分岐鎖としては、好ましい具体例として、下記化学式(1)又は(2)で表されるものをあげることができる。

【0010】



【0011】(R¹ ~ R⁷ は、独立に、メチル基、エチル基、フェニル基を表し、R⁸ は水素原子又はメチル基を表し、kは40~700の整数を表し、mは1~10の整数を表す。)

【0012】



【0013】(R⁹ ~ R¹³ は、独立に、メチル基、エチル基又はフェニル基を表し、nは40~700の整数を表す。)

【0014】本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、Z平均分子量(M_z)における分岐点の数(B_n(M_z))が0.01~10であることが好ましく、更に好ましくは0.1~3である。これらの分岐点の数が過大の場合は剛性及び引張強度に劣ることがある。ここで分子量(M)における分岐点の数(B_n(M))は、検出器として示差屈折率計と粘度計を備えたGPCを用いて、粘度-GPC法で求めることができ、詳細は日本ゴム協会誌、第45巻、第2号、105~118頁(1972年)に記載されている。分子量Mにおける分岐点の数(B_n(M))は下式により求める。

$$\left[\frac{\text{IV}(M)}{\text{IV}_1(M)} \right]^{2/3} = \left[\frac{(1 + \text{B}_n(M)/7)^{1/2} + 4/9 \cdot \text{B}_n(M)}{1} \right]^{-1/2} \quad (3)$$

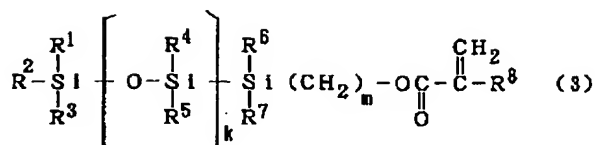
【0016】ここで、IV(M)、IV₁(M)は、それぞれ、粘度-GPC法によって測定した試料及び標準試料としての直鎖状ポリスチレンの分子量Mでの極限粘度である。Z平均分子量における分岐点の数(B_n(M_z))は、粘度-GPC法により求めた各分子量における分岐点の数のうち、Z平均分子量での値である。

【0017】次に、本発明のポリスチレン系樹脂組成物の製造方法について、説明する。

【0018】本発明の製造方法は、オルガノポリシロキサンマクロモノマーの存在下、スチレン系単量体を重合するものである。

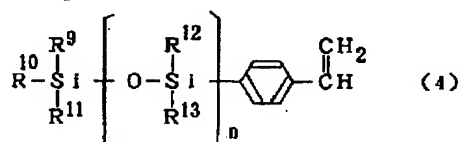
【0019】オルガノポリシロキサンマクロモノマーの好ましい具体例として、下記化学式(3)又は(4)の構造を有し、数平均分子量が3000~50000のものをあげることができる。

4



【0020】(R¹ ~ R⁷ は、独立に、メチル基、エチル基又はフェニル基を表し、R⁸ は水素原子又はメチル基を表し、kは40~700の整数を表し、mは1~10の整数を表す。)

10 【0021】



【0022】(R⁹ ~ R¹³ は、独立に、メチル基、エチル基又はフェニル基を表し、nは40~700の整数を表す。)

20 【0023】スチレン系単量体については、すでに説明したとおりである。

【0024】スチレン系単量体に対するオルガノポリシロキサンマクロモノマーの使用量は、30~3000重量ppmが好ましく、更に好ましくは250~2500重量ppmである。該使用量が過少であると耐衝撃性が不十分である場合があり、一方該使用量が過多であると、成型品表面への印刷性などの二次加工性及び剛性に劣る場合がある。

【0025】化学式(3)及び(4)で表されるオルガノポリシロキサンマクロモノマーは、化学式中のk及びnが40~700の整数であり、かつmが1~10の整数のものであり、数平均分子量が3000~50000のものである。数平均分子量が過小又は過大であると、耐衝撃性に劣ることがある。なお、オルガノポリシロキサンマクロモノマーは、上記の条件を満足する二種以上を混合して用いてもよい。

【0026】オルガノポリシロキサンマクロモノマーの製造方法としては、たとえば、環状シロキサンをアニオンリビング重合して、メタクリル基含有クロロシランで重合を停止させる方法を挙げることができる。なお、オルガノポリシロキサンマクロモノマーの製造方法については、特開昭59-78236号公報、特開昭60-123518号公報、特開平6-100746号公報に詳細に説明されている。また、市販の該当するオルガノポリシロキサンマクロモノマーを使用してもよい。

【0027】本発明の製造方法を、具体的に説明すると次のとおりである。

【0028】第一の方法として、オルガノポリシロキサンマクロモノマーの存在下、スチレン系単量体を塊状重合する方法を挙げることができる。すなわち、スチレン系単量体、オルガノポリシロキサンマクロモノマーから

なる溶液、又はこれにトルエン、エチルベンゼンなどを希釈剤として加えた溶液を、完全混合タイプの攪拌型重合槽に連続的に供給して重合させる。その後、重合液を200～280℃の予熱器に導き、続いて200～280℃で真空脱気槽を通し、未反応モノマー及びトルエン、エチルベンゼンなどの希釈剤を回収する。

【0029】第二の方法として、塊状重合とそれに続く懸濁重合からなる方法を挙げることができる。すなわち、一つの完全混合タイプの攪拌型重合槽において、スチレン系単量体、オルガノポリシロキサンマクロモノマーからなる溶液を塊状重合させ、その後重合液を懸濁剤を含む水中に懸濁させ、重合開始剤の存在下で懸濁重合を実施し、重合を完結させる。

【0030】本発明のポリスチレン系樹脂組成物を用いる際には、必要に応じて、潤滑剤、帯電防止剤等、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、顔料、染料などを添加してもよい。

【0031】本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、射出成形、押出成形および発泡成形に最適に利用される。

【0032】射出成形方法としては、特に制限はなく、通常の方法を用いることができる。

【0033】押出成形方法としては、特に制限はないが、たとえば押出機で熔融した後、テンター方式又はインフレーション方式により、2軸延伸する方法をあげることができる。

【0034】発泡成形方法としては、特に制限はないが、たとえば、押出機で熔融させ、蒸発型発泡剤をシリンダー途中から直接圧入し、混練、発泡させる方法、小ペレット又はビーズに水系懸濁液中で蒸発型発泡剤を含浸させ、その含浸ペレットまたはビーズを水蒸気で発泡させる方法があげられる。

【0035】本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、たとえば緩衝材、食品包装容器などに最適に使用される。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、前述以外の評価方法については以下のとおり行った。

【0037】衝撃強度（落球衝撃強度）

150×150×2mm tの平板を樹脂温度200℃でプレス成形したものを50×50×2mm tに切り出したサンプルを用い、球の重量を28.8gとしたこと以外はJIS K7211に準じて実施し、50%破壊高さの値を測定した。該値が高いほど衝撃強度が高いことを示す。

【0038】実施例1

前記の化学式(3)で表されるオルガノポリシロキサンマクロモノマー（東亜合成株式会社製 AK-5； $R^1 \sim R^8$ =メチル基；kが60～100であり、mが5であるものの混合物であって、数平均分子量が6300のもの）0.25重量部の存在下、スチレン単量体としてのスチレン100重量部を、懸濁重合にて、転化率98%まで重合させ、60℃の乾燥機で揮発分を除去し、ペレット状のポリスチレン系樹脂組成物を得た。

【0039】実施例2

オルガノポリシロキサンマクロモノマーの使用量を0.010重量部としたこと以外、実施例1と同様に行った。

【0040】比較例1

オルガノポリシロキサンマクロモノマーを使用しなかったこと以外、実施例1と同様に行った。

【0041】

【表1】

	実 施 例		比較例
	1	2	1
製造時使用量 重量部			
マクロモノマー *1	0.25	0.010	0
スチレン	100	100	100
樹脂組成物			
分岐点数Bn (Mz) *2	2	0.1	0
評価			
衝撃強度 cm	76	47	39
引張強度			
破断強度 kgf/cm ² *3	469	480	485
曲げ弾性率 kgf/cm ² *4	33200	33100	33200

【0042】*1 マクロモノマー：オルガノポリシロキサンマクロモノマー（東亜合成株式会社製 AK-5； $R^1 \sim R^8$ =メチル基；kが60～100であり、mが5であるものの混合物であって、数平均分子量が6

300のもの)

*2 分岐点数Bn (Mz)：Z平均分子量における分岐点の数

*3 引張強度（破断強度）：ASTM D638に準

拠して測定した

*4 曲げ弾性率: ASTM D790 に準拠して測定した

【0043】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、少

量のオルガノポリシロキサンマクロモノマーを添加することで、耐衝撃性及び剛性に優れ、かつ引張強度にも優れるポリスチレン系樹脂組成物及びその製造方法を提供することができた。